

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-242891

(43)Date of publication of application : 21.09.1993

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 04-300153

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 10.11.1992

(72)Inventor : NOMA TOSHIYUKI  
KUROKAWA HIROSHI  
UEHARA MAYUMI  
NISHIO KOJI  
SAITO TOSHIHIKO

(30)Priority

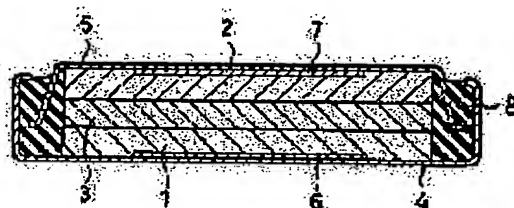
Priority number : 03296114 Priority date : 13.11.1991 Priority country : JP

## (54) NON-AQUEOUS BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a non-aqueous battery where an electric discharging capacity can be remarkably increased and thermal stability can be improved by reducing a change of crystal structure.

CONSTITUTION: In a non-aqueous battery provided with a negative electrode 2 and a positive electrode 1 each made of a material capable of storing and discharging lithium metal or lithium, an active material for the positive electrode 1 is  $\text{Li}a\text{MbNcCdOe}$  (wherein M represents at least one kind of metal selected from a group consisting of Al, Mn, Sn, In, Fe, V, Cu, Mg, Ti, Zn and Mo;  $0 < a < 1.3$ ,  $0.02 \leq b \leq 0.5$ ,  $0.02 \leq d/c+d \leq 0.9$ ,  $1.8 < e < 2.2$ ; and  $b+c+d=1$ ).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3244314

[Date of registration] 26.10.2001

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

【物件名】

刊行物9

【添付書類】

刊行物9

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11) 特許番号

特許第3244314号

(P3244314)

(45) 発行日 平成14年1月7日(2002.1.7)

(24) 登録日 平成13年10月26日(2001.10.26)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FI

H01M 4/58

H01M 4/58

4/02

4/02

10/40

10/40

C

Z

請求項の数2 (全8頁)

(21) 出願番号 特願平4-300153

(22) 出願日 平成4年11月10日(1992.11.10)

(86) 公開番号 特開平5-242891

(43) 公開日 平成5年9月21日(1993.9.21)

審査請求日 平成10年8月28日(1998.8.28)

(31) 優先権主張番号 特願平3-296114

(32) 優先日 平成3年11月13日(1991.11.13)

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(73) 特許権者 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 館岡 俊之

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 黒河 宏史

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 上原 真弓

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(74) 代理人 100090446

弁理士 中島 司朗

審査官 高木 正博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム金属或いはリチウムを吸蔵放出可能な材料から成る負極と、正極とを有する非水系電池において、

上記正極の活物質として、 $Li_xM_nNi_1-xCo_yO_z$  ( $M$ は $Al$ 、 $Mn$ 、 $Sn$ 、 $In$ 、 $Fe$ 、 $Cu$ 、 $Mg$ 、 $Ti$ 、 $Zn$ 、 $Mo$ から成る群から選択される少なくとも一種の金属であり、且つ $0 < x < 1.3$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.02 \leq z/c$ 、 $1 \leq c \leq 0.9$ 、 $1.8 < e < 2.2$ の範囲であって、更に $Li$ が $1$ あり、 $0.34 < c$ である)を用いることを特徴とする非水系電池。【請求項2】 前記 $Li_xM_nNi_1-xCo_yO_z$ で示される正極活物質の $M$ が、 $Cu$ 及び $Fe$ から成る群から選択される少なくとも一種の金属であることを特徴とする請求項1記載の非水系電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウム、リチウム合金或いはリチウム-炭素材を用いる負極と、正極とを備えた非水系二次電池に関し、特に正極の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 この種の二次電池としては、電圧が高く、しかも高容量であることが要求される。このようなことを考慮して、 $MoO_3$ 、 $V_2O_5$ 、リチウム-マンガン系複合酸化物、 $MoS_2$ 、 $LiCoO_2$ 、或いは $LiNiO_2$ 等の正極活物質が提案されており、一部は実用化されている。【0003】 しかしながら、上記 $LiCoO_2$ 等を正極活物質として用いた場合には、充放電時に結晶構造が大

(2)

特許第3244314号

3

大きく変化することにより、結晶構造が少しずつ破壊され、この結果放電容量が小さくなるという課題を有していた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、 $\text{LiCoO}_2$  と  $\text{LiNiO}_2$  とを改良した  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  を正極活物質として用いるような電池が提案されているが、やはり充放電時に結晶構造が変化するため、放電容量が小さくなる。加えて、上記  $\text{LiCoO}_2$  等は、充電後の電解液の存在下において、熱的な安定性が低くなるという課題を有していた。

【0005】本発明は係る現状を考慮してなされたものであって、結晶構造の変化を低減して、放電容量を飛躍的に増大させることができ、しかも熱的な安定性を向上させることができる非水系電池の提供を目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するために、リチウム金属或いはリチウムを吸蔵放出可能な材料から成る負極と、正極とを有する非水系電池において、上記正極の活物質として、 $\text{Li}_2\text{M}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_4$  ( $\text{M}$ は  $\text{Al}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Tl}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Mo}$  から成る群から選択される少なくとも一種の金属であり、且つ  $0 < x < 1.3$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.02 \leq z < 0.9$ 、 $1.8 < e < 2.2$  の範囲であって、更に  $b+c+d=1$  であり、 $0.34 < c$  である) を用いることを特徴とする。

【0007】また、前記  $\text{Li}$ 、 $\text{M}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{O}$  で示される正極活物質の  $\text{M}$  が、 $\text{Cu}$  及び  $\text{Fe}$  から成る群から選択される少なくとも一種の金属であることを特徴とする。

【0008】

【作用】上記構成の如く、 $\text{Li}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{O}$  に他の金属  $\text{M}$  を添加したものを正極活物質として用いれば、理由は定かではないが、充電時に  $\text{Li}$  が抽出されても結晶構造が比較的安定となる。したがって、充放電を繰り返して行っても結晶構造が崩壊せず、可逆的な充放電が可能となる。

【0009】また、正極活物質の  $\text{M}$  を、 $\text{Cu}$  及び  $\text{Fe}$  から成る群から選択される少なくとも一種の金属で構成した場合には、充電後における電解液の存在下において、熱的な安定性を飛躍的に向上させることができる。

【0010】

【実施例】

【第1実施例】本発明の第1実施例を図1～図3に基づいて、以下に説明する。

【実施例】図1は本発明の一実施例に係る扁平型非水系二次電池の断面図であり、リチウムから成る負極2は負極集電体7の内面に圧着されており、この負極集電体7はフェライト系ステンレス鋼 (SUS430) からなる

4

負極缶5の内底面に固着されている。上記負極缶5の両端はポリプロピレン製の絶縁パッキング8の内部に固定されており、絶縁パッキング8の外周にはステンレスから成る正極缶4が固定されている。この正極缶4の内底面には正極集電体6が固定されており、この正極集電体6の内面には  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_4$  を活物質とする正極1が固定されている。この正極1と前記負極2との間には、ポリプロピレン製微多孔性膜より成り電解液が含浸されたセパレータ3が介挿されている。上記電解液には、プロピレンカーボネートとジメトキシエタンとの等体積混合溶媒に、過塩素酸リチウムを1モル/1の割合で溶解させたものを用いている。尚、電池寸法は、直径24.0mm、厚み3.0mmである。

【0011】ここで、上記正極1を、以下のようにして作製した。まず、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (炭酸リチウム) と  $\text{MnCO}_3$  (炭酸マンガン) と  $\text{NiCO}_3$  (炭酸ニッケル) と  $\text{CoCO}_3$  (炭酸コバルト) とを、 $\text{Li}$  と  $\text{Mn}$  と  $\text{Ni}$  と  $\text{Co}$  とのモル比が  $1:0.1:0.45:0.45$  となるように乳鉢で混合した後、この混合物を空气中で850℃で20時間熱処理して、 $\text{LiMn}_{0.1}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.45}\text{O}_4$  から成る正極活物質を作製する。次に、この正極活物質粉末と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを、重量比で90:8:4の比率で混合して正極合剤を作製した後、この正極合剤を2トン/cm<sup>2</sup>で直径20mmに加圧成型し、更に250℃で熱処理することにより作製した。

【0012】一方、負極2は、所定厚みのリチウム板を直径20mmに打ち抜くことにより作製した。このようにして作製した電池を、以下 (A) 電池と称する。

【比較例】 $\text{MnCO}_3$  を添加せず、且つ  $\text{Li}$  と  $\text{Ni}$  と  $\text{Co}$  とのモル比が  $1:0.5:0.5$  となるように、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と  $\text{NiCO}_3$  と  $\text{CoCO}_3$  とを混合する他は、上記実施例と同様にして電池を作製した。

【0013】このようにして作製した電池を、以下 (X) 電池と称する。

【実験1】本発明の (A) 電池と、比較例の (X) 電池とにおける放電容量を調べたので、その結果を表1に示す。尚、充放電条件は、充電電流1mAで充電終止電圧4.3Vまで充電した後、放電電流3mAで放電終止電圧3.0Vまで放電するという条件である。

【0014】

【表1】

電池	放電容量 (mAh)
A	170
X	159

【0015】上記表1より明らかなように、本発明の (A) 電池は比較例の (X) 電池に比べて放電容量が増

10

20

30

40

50

( 3 )

特許第 3244314 号

5

大していることが認められる。

【実験 2】 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}_x\text{O}_{2.5}$  (正極活物質) の  $d/c+d$  の値を変化させた電池 (即ち、上記比較例の (X) 電池と類似の電池)、及び  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_x\text{O}_{2.5}$  (正極活物質) の  $d'/c'+d'$  の値を変化させた電池 (即ち、上記本発明の (A) 電池と類似の電池であって、 $c'=0.9 \times c$ 、 $d'=0.9 \times d$  で表される) における放電容量を調べたので、その結果を図 2 に示す。尚、実験条件は、上記実験 1 と同様の条件である。

【0016】図 2 から明らかなように、 $c$  ( $c'$ )、 $d$  ( $d'$ ) が何れの値の場合であっても、Mn を添加した電池の方が Mn を添加しない電池より放電容量が大きくなっていることが認められる。特に、 $d/c+d$  の値が、0.02~0.9 の間で、放電容量が大きくなっていることが認められる。

【実験 3】Mn の添加量を変化 ( $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_x\text{O}_{2.5}$  において  $x$  を変化) させた場合の、放電容量の比較を行ったので、その結果を図 3 に示す。尚、実験条件は、上記実験 1 と同様の条件である。

【0017】図 3 から明らかなように、Mn の添加する割合がモル比で、0.02 から 0.5 の間 (即ち、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_x\text{O}_{2.5}$  という組成で  $0.02 \leq x \leq 0.5$  の範囲) で放電容量が大きくなっていることが認められ、特に 0.02 から 0.2 の間で放電容量が飛躍的に増大していることが認められる。

【0018】したがって、Mn の添加する割合はモル比で、0.02 から 0.5 の間であることが必要であり、特に 0.02 から 0.2 の間であることが望ましい。

【第 2 実施例】

【実施例】 $\text{Li}$ 、 $\text{Co}$  と  $\text{CuO}$  と  $\text{NiCO}_3$  と  $\text{CoCO}_3$  とを、 $\text{Li}$  と  $\text{Cu}$  と  $\text{Ni}$  と  $\text{Co}$  とのモル比が 1:0.1:0.45:0.45 となるように乳鉢で混合した後、この混合物を空气中で 850℃ で 20 時間熱処理して、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_x\text{O}_{2.5}$  から成る正極活物質を作製する。そして、この正極活物質を用いる他は、前記第 1 実施例の実施例と同様にして電池を作製した。

【0019】このようにして作製した電池を、以下 (B) 電池と称する。

【実験 1】上記本発明の (B) 電池と、前記第 1 実施例に示す比較例の (X) 電池とにおける放電容量を調べたので、その結果を表 2 に示す。尚、充放電条件は、前記第 1 実施例の実験 1 と同様の条件である。

【0020】

【表 2】

6

電池	放電容量 (mAh)
B	173
X	159

【0021】上記表 2 より明らかなように、本発明の (B) 電池は比較例の (X) 電池に比べて放電容量が増大していることが認められる。

10 【実験 2】 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}_x\text{O}_{2.5}$  (正極活物質) の  $d/c+d$  の値を変化させた電池 (即ち、上記比較例の (X) 電池と類似の電池)、及び  $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_x\text{Co}_x\text{O}_{2.5}$  (正極活物質) の  $d'/c'+d'$  の値を変化させた電池 (即ち、上記本発明の (B) 電池と類似の電池であって、 $c'=0.9 \times c$ 、 $d'=0.9 \times d$  で表される) における放電容量を調べたので、その結果を図 4 に示す。尚、実験条件は、前記第 1 実施例の実験 1 と同様の条件である。

20 【0022】図 4 から明らかなように、 $c$  ( $c'$ )、 $d$  ( $d'$ ) が何れの値の場合であっても、Cu を添加した電池の方が Cu を添加しない電池より放電容量が大きくなっていることが認められる。特に、 $d/c+d$  の値が、0.02~0.9 の間で、放電容量が大きくなっていることが認められる。

【実験 3】Cu の添加量を変化 ( $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_x\text{Co}_x\text{O}_{2.5}$  において  $x$  を変化) させた場合の、放電容量の比較を行ったので、その結果を図 5 に示す。尚、実験条件は、前記第 1 実施例の実験 1 と同様の条件である。

30 【0023】図 5 から明らかなように、Cu の添加する割合がモル比で、0.02 から 0.5 の間 (即ち、 $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_x\text{Co}_x\text{O}_{2.5}$  という組成で  $0.02 \leq x \leq 0.5$  の範囲) で放電容量が大きくなっていることが認められ、特に 0.02 から 0.2 の間で放電容量が飛躍的に増大していることが認められる。

【0024】したがって、Cu の添加する割合はモル比で、0.02 から 0.5 の間であることが必要であり、特に 0.02 から 0.2 の間であることが望ましい。

【第 3 実施例】

40 【実施例】 $\text{Li}$ 、 $\text{Co}$  と  $\text{FeOOH}$  と  $\text{NiCO}_3$  と  $\text{CoCO}_3$  とを、 $\text{Li}$  と  $\text{Fe}$  と  $\text{Ni}$  と  $\text{Co}$  とのモル比が 1:0.1:0.45:0.45 となるように乳鉢で混合した後、この混合物を空气中で 850℃ で 20 時間熱処理して、 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_x\text{Co}_x\text{O}_{2.5}$  から成る正極活物質を作製する。そして、この正極活物質を用いる他は、前記第 1 実施例の実施例と同様にして電池を作製した。

【0025】このようにして作製した電池を、以下 (C) 電池と称する。

50 【実験 1】上記本発明の (C) 電池と、前記第 1 実施例

(4)

特許第3244314号

8

に示す比較例の(X)電池における放電容量を調べたので、その結果を表3に示す。尚、充電条件は、前記第1実施例の実験1と同様の条件である。

【0026】

【表3】

電池	放電容量 (mAh)
C	175
X	159

【0027】上記表3より明らかなように、本発明の(C)電池は比較例の(X)電池に比べて放電容量が増大していることが認められる。

【実験2】 $Li_{1-x}MxNiCoO_{2.0}$  (正極活物質)の $d/c+d$ の値を変化させた電池(即ち、上記比較例の(X)電池と類似の電池)、及び $Li_{1-x}Fe_xNiCoO_{2.0}$  (正極活物質)の $d'/c'+d'$ の値を変化させた電池(即ち、上記本発明の(C)電池と類似の電池)であって、 $c'=0.9 \times c$ 、 $d'=0.9 \times d$ で表される)における放電容量を調べたので、その結果を図6に示す。尚、実験条件は、前記第1実施例の実験1と同様の条件である。

【0028】図6から明らかなように、 $c$  ( $c'$ )、 $d$  ( $d'$ ) が何れの値の場合であっても、Feを添加した電池の方がFeを添加しない電池より放電容量が大きくなっていることが認められる。特に、 $d/c+d$ の値が、0.02~0.9の間で、放電容量が大きくなっていることが認められる。

【実験3】Feの添加量を変化( $Li_{1-x}Fe_xNiCoO_{2.0}$ において $x$ を変化)させた場合の、放電容量の比較を行ったので、その結果を図7に示す。尚、実験条件は、前記第1実施例の実験1と同様の条件である。

【0029】図7から明らかなように、Feの添加する割合がモル比で、0.02から0.5の間(即ち、 $Li_{1-x}Fe_xNiCoO_{2.0}$ において $x$ の範囲)で放電容量が大きくなっていることが認められ、特に0.02から0.2の間で放電容量が飛躍的に増大していることが認められる。

【0030】したがって、Feの添加する割合はモル比で、0.02から0.5の間であることが必要であり、特に0.02から0.2の間であることが望ましい。また、添加金属としてAl、Sn、In、Mg、Ti、Zn、及びMoを添加した場合にも上記と同様の効果を有することを実験により確認している。そして、これらの場合にも、添加割合は上記実験3と同様、0.02から0.5の間であることが必要であり、特に0.02から0.2の間であることが望ましいことも確認している。

【実験4】

$Li_{1-x}MxNiCoO_{2.0}$  (Mとして、Fe、Cu、Mn、Al、Sn、In、Mg、Ti、Zn、Moを使用)及び $Li_{1-x}Ni_xCo_yO_{2.0}$ から成る正極活物質(但し、 $d/c+d$ を変化)の熱的な安定性を調べるために、これらの正極活物質を用いた正極を充電し、この充電した正極と電解液とを加熱し、発熱反応を生じる温度を熱分析により測定したので、その結果を図8に示す。

【0031】図8から明らかなように、本発明の電池に用いる正極活物質( $Li_{1-x}MxNiCoO_{2.0}$ )は比較例の電池に用いる正極活物質( $Li_{1-x}Ni_xCo_yO_{2.0}$ )より熱的な安定性に優れ、特にMとしてCu或いはFeを用いた正極活物質においては、熱的な安定性が飛躍的に向上していることが認められる。

【その他の事項】

①上記実施例においては、リチウム化合物及びコバルト化合物として各々炭酸リチウム、炭酸コバルトを用いたが、これらに限定するものではなく、水酸化リチウム、酸化リチウム、硝酸リチウム、リン酸リチウム、硝酸コバルト、炭酸コバルト或いはシュウ酸コバルト等或いはその他の酸化物、炭酸塩、水酸化物を用いることが可能である。また、ニッケル化合物及びその他の添加金属についても同様である。

②本発明は、実施例で示した非水電解液を用いる二次電池に限定するものではなく、固体電解質を用いる非水系二次電池にも適用できことは勿論である。また、非水電解液や固体電解質を用いる非水系一次電池にも適用することが可能である。

③上記実施例では、 $Li_{1-x}MxNiCoO_{2.0}$ において $a=1.0$ としているが、 $0 < a < 1.3$ であれば、上記と同様の効果を有することを実験により確認している。また、 $e=2$ としているが、 $1.8 < e < 2.2$ であれば、上記と同様の効果を有することを実験により確認している。

④上記実施例では、 $Li_{1-x}MxNiCoO_{2.0}$ を作成する際の熱処理温度を850℃としているが、500~1000℃であれば、同様の構成の $Li_{1-x}MxNiCoO_{2.0}$ を作成することができることを実験により確認している。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、結晶構造が安定するので、非水系一次電池、非水系二次電池の放電容量を高めることができ、且つ充放電を繰り返して行っても結晶構造が崩壊しないので、非水系二次電池のサイクル特性を向上させることができるという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係る扁平型非水系二次電池の断面図である。

50 【図2】Mnを添加した電池とMnを添加しない電池と

(5)

特許第3244314号

9

10

において、NiとCoとの混合比率を変化させた場合の放電容量を示すグラフである。

【図3】Mnの添加量と放電容量との関係を示すグラフである。

【図4】Cuを添加した電池とCuを添加しない電池とにおいて、NiとCoとの混合比率を変化させた場合の放電容量を示すグラフである。

【図5】Cuの添加量と放電容量との関係を示すグラフである。

【図6】Feを添加した電池とFeを添加しない電池とにおいて、NiとCoとの混合比率を変化させた場合の

放電容量を示すグラフである。

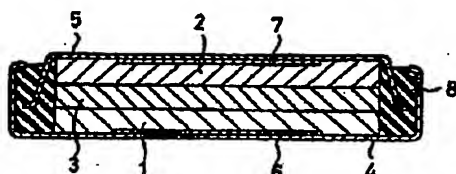
【図7】Feの添加量と放電容量との関係を示すグラフである。

【図8】M (Fe, Cu, Mn, Al, Sn, In, Mg, Ti, Zn, Moを使用) を添加した電池とMを添加しない電池とにおいて、NiとCoとの混合比率を変化させた場合の反応温度を示すグラフである。

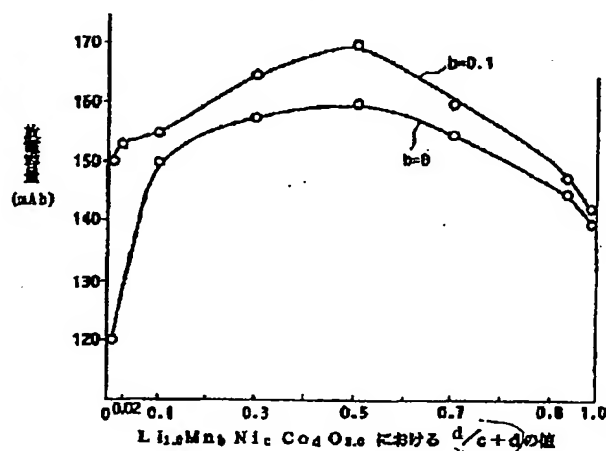
【符号の説明】

- 1 正極  
2 負極  
3 セパレータ

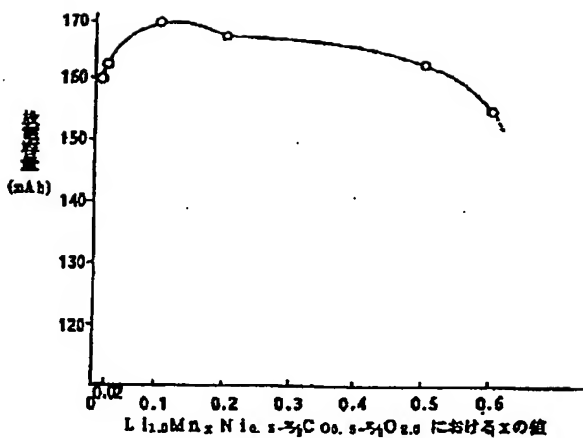
【図1】



【図2】



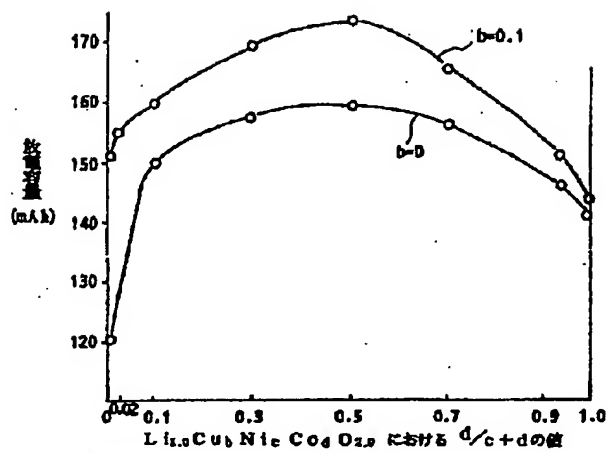
【図3】



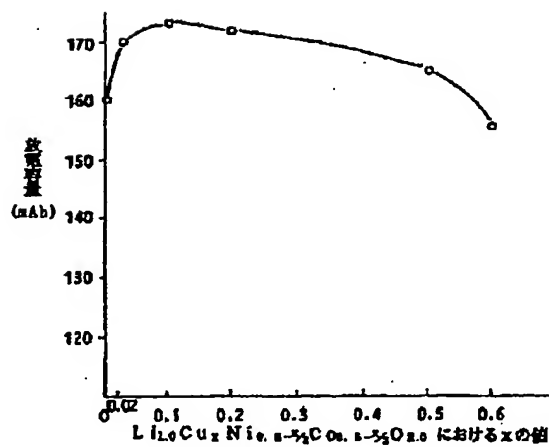
( 6 )

特許第 3244314 号

【図 4】



【図 5】

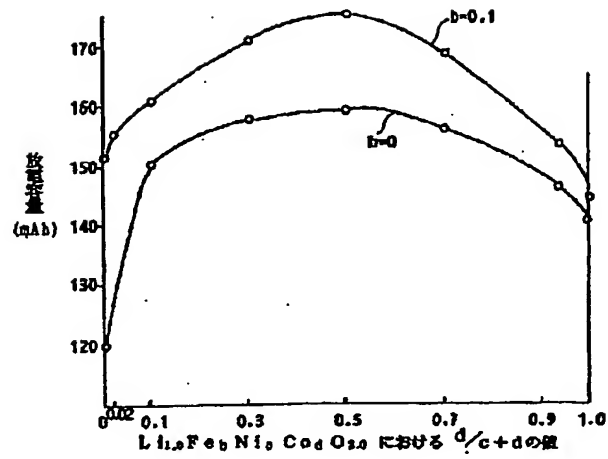




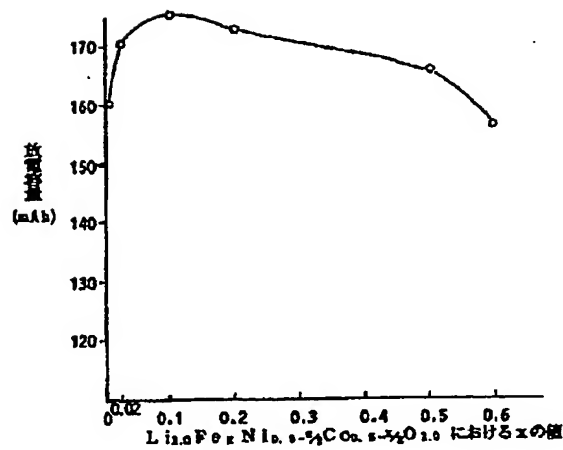
(7)

特許第3244314号

【図6】



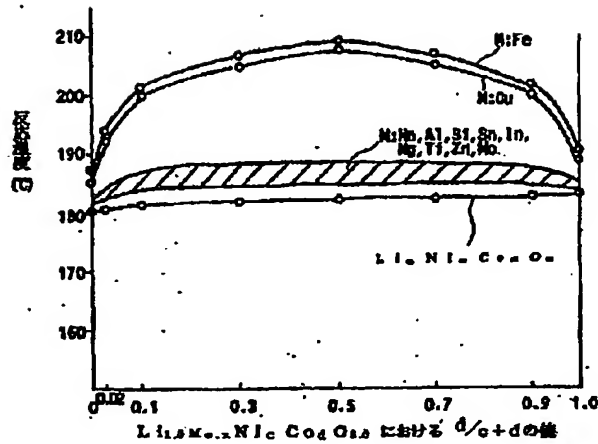
【図7】



( 8 )

特許第 3244314 号

【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治  
守口市京阪本通 2 丁目 18 番地 三洋電機  
株式会社内  
(72)発明者 齋藤 俊彦  
守口市京阪本通 2 丁目 18 番地 三洋電機  
株式会社内

(56)参考文献 特開 平 4-328260 (JP, A)  
特開 平 4-106875 (JP, A)  
特開 昭 63-121253 (JP, A)

(58)調査した分野(Int. Cl. <sup>7</sup>, DB 名)  
H01M 4/36 - 4/62  
H01M 10/40